

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-346572

(43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.Cl. G02F 1/1333

(21)Application number : 03-065331 (71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 07.03.1991 (72)Inventor : NAKATANI KENJI

(30)Priority

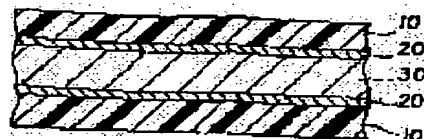
Priority number : 02177575 Priority date : 06.07.1990 Priority country : JP

(54) LIQUID CRYSTAL FILM AND LIQUID CRYSTAL CONSTITUTING BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate construction, to enhance durability and to make driving possible at a low voltage by constituting the liquid crystal film of a resin film contg. fluorine atoms and liquid crystal drops. the associate thereof, etc.

CONSTITUTION: This liquid crystal film 30 consists of the resin film contg. 1 to 10% (based on the number of atoms) fluorine atoms and the liquid crystal drops of 0.5 to 5 μ m diameters existing dispersedly therein and the associate thereof and/or the three-dimensional network continuous phases of the liquid crystal. This liquid crystal constituting body is constituted by disposing the resin film between a first electrode consisting of a transparent conductive layer 20 and a second electrode consisting of a conductive layer in electrical contact with the respective layers. The blank material of the resin contg. 1 to 10%, more preferably 1 to 5% (based on the number of atoms) fluorine atoms is not particularly limited, insofar as the liquid crystal phase exists stably therein and the resin does not adversely affect the liquid crystal. A more preferable example which can be most easily produced includes an acrylate resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-346572

(43) 公開日 平成5年(1993)12月27日

(51) IntCl.⁵

G 0 2 F 1/1333

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9225-2K

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-65331

(22) 出願日 平成3年(1991)3月7日

(31) 優先権主張番号 特願平2-177575

(32) 優先日 平2(1990)7月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 中谷 健司

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

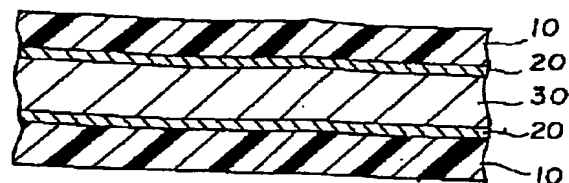
(54) 【発明の名称】 液晶フィルム及び液晶構成体

(57) 【要約】

【目的】 低電圧駆動が可能な樹脂分散型液晶フィルムを提供する。

【構成】 フッ素原子を含有するマトリックス樹脂と液晶とを組み合わせることにより得られた、低電圧駆動が可能な樹脂分散型液晶フィルム。

図 1



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～10%（原子数基準）のフッ素原子を含有する樹脂フィルム及びその中に分散して存在する0.5～5μm径の液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相からなる液晶フィルム。

【請求項2】 該樹脂フィルムがアクリレート系樹脂からなる厚さ2～30μmのフィルムである請求項1の液晶フィルム。

*



【但し、式中Rは-H又は-CH₃を表わし、nは1～10、xは0～2n、yは(2n+1)-xを表わす。】で表わされる化合物である請求項3の液晶フィルム。

【請求項5】 請求項1～4の液晶フィルムが、透明導電性層からなる第1の電極及び導電性層からなる第2の電極の間に、それらに電氣的に接して配置されてなる液晶構成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶フィルム及びそれを用いた構成体に関し、さらに詳しくは液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相が分散された透明高分子樹脂からなる液晶フィルム及びそれを2つの電極層で挟んだ構成体に関し、それは該電極へ電圧を印加させることにより液晶層が透明又は不透明に変化するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶分子をマイクロカプセル化したのち、該カプセルを液晶滴として樹脂膜中に分散させた液晶膜において、その液晶滴による光の散乱による不透明性、電場印加による液晶滴内の液晶分子の配向による透明性を利用した液晶構成体は、既にファーガソンらにより提案され（米国特許明細書第4435047号）、あるものは実用に供されている。しかしながら、この方法においては、マイクロカプセル化する工程を含むため生産工程上煩雑である。また、透明/不透明のシャッター機能を得る為に100V程度の高い電圧を必要とする。

【0003】 一方、ケント大学においては、特表昭61-502128号公報および特表昭63-501512号公報において、熱硬化性樹脂と液晶分子の混合溶液からの相分離によって液晶微小滴を熱硬化性樹脂透光性マトリックス中に分散させて液晶層を作成することを提案している。しかしながら、上記液晶構成体でも、液晶を配向させるために100V程度の交流電圧を必要としており消費電圧が高いという欠点もあり、調光用途だけでなく、表示素子としても用いるときはその駆動回路の設計上、低電圧で駆動できる液晶構成体が望まれている。

【0004】

2

* 【請求項3】 該アクリレート系樹脂が、フッ素原子を含有しない（メタ）アクリレート化合物とフッ素原子を含有する（メタ）アクリレート化合物とを重合させたものである請求項2の液晶フィルム。

【請求項4】 該フッ素原子を含有する（メタ）アクリレート化合物が下記式（I）

【化1】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、構造が容易で、耐久性に優れ、かつ低電圧で駆動できる液晶構成体を提供することを可能とする液晶フィルム及びその液晶構成体を提供するものである

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、1～10%（原子数基準）のフッ素原子を含有する樹脂フィルム及びその中に分散して存在する0.5～5μm径の液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相からなる液晶フィルム、並びに該樹脂フィルムが透明導電性層からなる第1の電極及び導電性層からなる第2の電極の間にそれらに電氣的に接して配置されてなる液晶構成体である。

【0006】 本発明の液晶フィルムは、1～10%、好ましくは1～5%（原子数基準）のフッ素原子を含有する樹脂フィルムが、その中に0.8～5μm径の液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相を分散して含有しているものである。樹脂フィルムの厚さ（これは結局液晶フィルムの厚さともなる）は、特に限定されないが、できるだけ低い電圧での駆動を必要とする用途を考える場合一般的に50μm以下、好ましくは2～30μmである。

【0007】 フッ素原子を1～10%、好ましくは1～5%（原子数基準）含有する樹脂フィルムの素材としては、その中に液晶相が安定して存在し、また樹脂が液晶に対して悪影響を与えない限り、特に限定されるものではないが、最も簡単に製造しうる好適例としては、アクリレート系樹脂を挙げることができる。

【0008】 アクリレート系樹脂中にフッ素を含有せしめる手段はアクリレート系樹脂の原料である（メタ）アクリレート化合物としてフッ素置換されたものを用いるのが簡便である。

【0009】 この際、該原料全部が所定量フッ素置換されたものであってもよいが、適当量フッ素置換された（メタ）アクリレート化合物と、フッ素原子を含有しない（メタ）アクリレート化合物とを混合して用いるのが簡便である。尚、本明細書において「（メタ）アクリ…」とは「アクリ……及び/又はメタアクリ……」を意味する。これらは単官能或いは多官能モノマー又はそれ

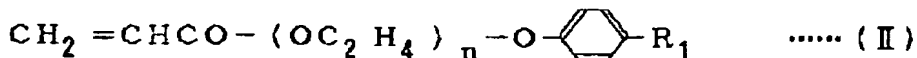
らのオリゴマーでありうる。

【0010】この中でも低電圧で動作可能な液晶構成体に適した樹脂としては単官能モノマー化合物からの硬化樹脂が好適に用いられる。さらに好ましいモノマーとし*

*ては下記一般式 (II)

【0011】

【化2】



〔式中、R₁ は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表わし、nは1~14の整数を表す〕で表されるフェノキシオリゴエチレンオキシドアクリレートモノマー（以下「EOA」ということがある）を挙げることができる。

【0012】R₁ で表される炭素数1~10のアルキル基としては、ノニル基、メチル基、エチル基、プロピル基※

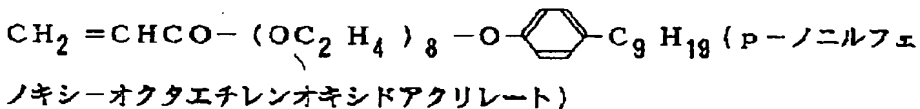
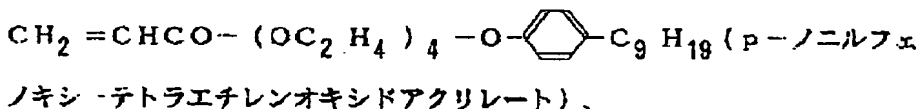
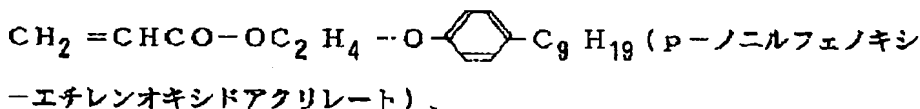
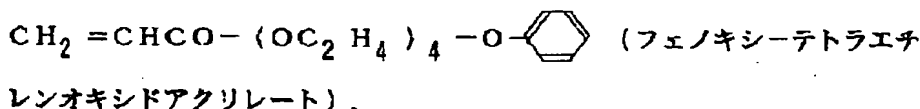
※基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基を好ましく使用する。

【0013】nとしては、1~8がさらに好ましい。

10 【0014】前記一般式 (II) で表されるEOAの具体例としては、

【0015】

【化3】



などが挙げられる。EOAには、前記一般式 (II) で表される化合物のほかに、該化合物以外のフッ素原子を含有しない単官能性または多官能性アクリレートモノマーを20重量%以下含有してもよい。

【0016】このEOAに含有可能な単官能性モノマーとしては、エチルカルビトールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシペンチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートを挙げることができる。また、多官能性モノマーとしては、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどが好適に用いられる。

【0017】本発明においては液晶分子を液晶相として析出させるための促進材料として、また液晶相と高分子樹脂相との光学的特性のマッチングを調節する材料としてフッ素原子を含んだ（メタ）アクリレート化合物が上記アクリレート化合物にさらに混合される。フッ素原子を含んだ（メタ）アクリレート化合物としては一般式

(I) で表わされる（メタ）アクリレート化合物が例示される。

【0018】具体例としてはトリフロロエチルアクリレート、テトラフロロプロピルアクリレート、ヘキサフロロブチルアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルアクリレート及びこれらのメタアクリレートが挙げられる。もちろん、例示した以外の多官能アクリレートも使用される。フッ素原子含有アクリレート化合物は液晶分子と相互溶解しにくいので、他のアクリレート化合物と混合して用いる際液晶が不必要に析出しない範囲で使用する必要がある。

【0019】その為には、全アクリレート化合物中の2~50重量%の範囲の中から選択して使用され、硬化後のフッ素原子の含量は1~10%、好ましくは1~5%に調整される。

【0020】前記EOAおよび他の単官能および/または多官能性アクリレート化合物及びフッ素系アクリレートのアクリレート系化合物を紫外線照射して硬化するための硬化剤としては、例えばアセトフェノン系光開始剤

(メルク社製「ダロキュア1173あるいはチバガイギー社製「イルガキュア」など)が挙げられる。

【0021】もちろんこれに限定される事なく又、増感剤、連鎖移動剤、染料等を添加する事も出来る。

【0022】前記硬化剤の使用量は、アクリレート化合物総量に対して、通常1~5重量%程度が好ましい。

【0023】液晶相を構成する液晶成分としては、誘電異方性が高く、かつ通常光屈折率と異常光屈折率の屈折率差が0.2以上のシアノビフェニル系の液晶成分が好適に用いられる。もちろん液晶成分もこれに限定されるものではなく、用途に応じてフェニルシクロヘキサン系、フェニルピリミジン系、安息香酸エステル系等のネマチック液晶や正の誘電異方性ばかりでなく負の誘電異方性を持った液晶さらにスメクティック液晶等から選ばれた単一、あるいは混合物が使用される。

【0024】液晶構成体は、硬化樹脂中に分散した微小な液晶相による光の散乱と液晶分子のランダムな配向によって不透明状態を出現させるものであるため、液晶フィルム中の液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相の平均的な大きさは可視光の波長より大きな0.8 μ m以上の平均直径を有し、且つ10 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下が好ましい。また液晶分子のランダムさから不透明性を得るためには通常光屈折率と以上光屈折率の屈折率差が大きいほどよい。

【0025】一般に、樹脂と液晶を適当に混ぜて塗工した液晶膜でも電圧印加の有無によりなんらかの光学的変化を示すことができる。しかしながら、良好なON-OFF特性、すなわち電圧印加時のヘーズ値が小さく、例えば20Vの様な低い電位印加時にヘーズ値が20%以下を示し、また電圧無印加時のヘーズ値が大きい、例えばヘーズ値が80%以上を示すような液晶構成体を得るためには、液晶と樹脂の最適な組合せが必要である。

【0026】本発明のフッ素原子を含んだ(メタ)アクリレート化合物を混合した単官能性あるいは多官能性(メタ)アクリレート系化合物からの樹脂中に分散されるシアノビフェニル系液晶滴としては、一般式(IV)

【0027】

【化4】



〔式中、Xはそれぞれ炭素数1~12のアルキルまたはアルコキシ基を示す〕で表されるシアノビフェニル系化合物が最適である。これらの化合物は、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0028】この液晶としては、例えばBDH社製、E-8液晶を挙げることができる。

【0029】本発明の液晶膜中のシアノビフェニル系液晶相は、アクリレートモノマー混合体にシアノビフェニル系液晶を、液晶成分が好ましくは50重量%以上、75重量%以下になるように混合しこれを塗工液とするこ

とで、0.8 μ m以上5 μ m以下の平均直径を有する液晶滴、その会合体および/または液晶の3次元網目状連続相として得る事ができる。

【0030】液晶成分が50重量%未満では、樹脂形成中に、原料アクリレート系化合物混合体中に溶解した液晶成分から相分離によって生成する液晶相が小さくなり、そのため良好な不透明性、すなわち遮光性が得られない場合があるという欠点がある。さらに、調光用途として使用中に、液晶膜中に電圧印加にตอบสนองしない気泡状部分の発生がみられることがある。

【0031】一方、75重量%を超えると、原料(メタ)アクリレート中に液晶成分が溶解しきれずに、モノマー混合時点から微小滴を形成し、硬化によって更に樹脂中に含有しきれなくなった液晶成分が滲み出すことになる。その結果、透明導電性電極との接着性の低下、作業性の低下などの不都合を生じる。

【0032】このように、良好な遮光性、作業性および耐久性を持った液晶膜を作成するためには、液晶成分を50重量%以上、75重量%以下とすることが好ましい。さらに好ましい遮光性を得るためには、液晶成分を55~75重量%とする。

【0033】液晶膜は、マイクロカプセル化したシアノビフェニル系液晶をアクリレートモノマー混合体と混合し、これを塗工液とし塗工後硬化させて形成することもできる。

【0034】また、液晶膜は、多孔膜化させた樹脂中にシアノビフェニル系液晶を含浸させて形成することもできる。

【0035】次に本発明の液晶構成体について説明する。

【0036】本発明の液晶構成体の全体構成は、図1に示すように、両側に相対配置される(透明な)基板10、10上にそれぞれ設けられた(透明)導電性電極層20、20で液晶分子を分散させた(透明)樹脂からなる液晶フィルム30を挟んだものである。

【0037】本発明の(透明)基板10としては、透明性に優れたポリエステルフィルムが好適に用いられるが、ガラス板や他の透明高分子フィルムを用いることも可能である。

【0038】また、該基板10上に設けられる(透明)導電性電極層20としては、スズなどの不純物を少量含有してもよいインジウムによる酸化インジウム膜が好ましいが、酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物層；金、白金などの金属の薄膜；金属薄膜を透明誘電体膜で挟んだ積層体を使用することもできる。

【0039】前記電極層20の一方を厚い膜厚の金属膜とすることによって反射率の高い非透明膜としてもよいが、この場合は基板10も透明なものでなくともよい。

【0040】透明基板10上に公知の物理的方法、例えばスパッタリング法を用いて500 Ω /□以下の抵抗、

7

好ましくは $300\Omega/\square$ 以下の抵抗を有する透明導電性電極層20を設けることができる。

【0041】本発明の液晶構成体は、透明導電性電極層20を、例えばスパッタリングなどの公知の方法で、透明基板10上に設け、アクリレートモノマー混合体とシアノビフェニル系液晶との混合液（塗工液）を透明導電性電極層20上にバーコーターを用いて均一の厚みに塗工したのち、別の透明導電性電極層20付き透明基板10を透明導電性電極層20が液晶層30に接するように重ね合わせて積層体を得、そののち例えば水銀ランプを光源とする紫外線照射装置下で紫外線を該積層体に照射してアクリレートモノマーを硬化して製造することができる。

【0042】塗工液を均一の厚みに塗工するためには、バーコーター法以外の印刷法なども用いられる。

【0043】さらに、印刷を容易にするために液晶混合液の粘度を調節する必要がある場合もあるが、その際には、液晶混合液を攪拌しながら紫外線などを適当時間照射し一部を硬化させる方法も有効である。

【0044】紫外線照射などの方法で硬化させた液晶フィルム30は、 $2\sim 30\mu\text{m}$ の厚みを有するが、透明導電性電極層20上に電圧を印加しない状態での液晶膜の不透明さと、電圧を印加した時の透明性の兼ね合いで選択される。好ましくは、 $5\sim 20\mu\text{m}$ の厚みが用いられる。

【0045】このようにして得られる液晶構成体は、耐久性に優れ、かつ製造が容易で、優れたON-OFF特性、すなわち20V印加時のヘーズ値が20%以下の透明性を示し、電圧無印加時のヘーズ値が80%以上の値を示す透明-不透明の差が大きく、低電圧で駆動でき、液晶シャッターなどの調光材、表示材などに好適に利用できる。

【0046】

【実施例】以下実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】

【実施例1】 $125\mu\text{m}$ の厚さのポリエステルフィルムを透明基板とし、この上に透明導電性層としてスズを微量含んだ酸化インジウム膜を約200オングストロームの厚みでスパッタリング法で堆積した。

【0048】シアノビフェニル系液晶としてはBDH社製のE-8を使用し、アクリレートモノマーとして東亜合成（株）製のM113（ノリルフェノールテトラエチレンオキシドアクリレート）を使用した。フッ素系アク

8

リレート化合物としては共栄社油脂化学工業製のF-8（オクタフロロベンチルアクリレート）を使用した。これらの化合物は重量混合比でM113:HOPA:F-8=64:16:20の割合で混合した。硬化剤としてはチバガイギー社製イルガキュアを3重量%添加混合した。

【0049】液晶成分が67重量%になるように混合したのち良く攪拌し、脱気して塗工液とした。

【0050】次に、透明導電性層上に#20のバーコーターを用いて前記塗工液を塗工した。

【0051】次に、別の透明導電性層付きポリエステルフィルムを透明導電性層が液晶塗工膜に接するように重ね合わせたのち、水銀ランプを光源とする紫外線照射機を用いて $6\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外光を約10分間照射した。紫外光により液晶塗工層は透明導電性層間で硬化し、約 $15\mu\text{m}$ の液晶膜を形成し液晶構成体を形成した。

【0052】得られた液晶構成体の2つの電極間に0Vから40Vの電圧を印加してその透過率を測定した。その結果を 600nm での平行光線透過率の変化として図2に示した。本発明の液晶構成体は0V-10Vで透過率の大巾な変化を生じることが判る。

【0053】

【比較例1】平均分子量5,000~6,000のウレタンアクリレートオリゴマー（根上工業（株）製、UN-1010）を紫外線照射により硬化して得られる樹脂を透明樹脂として、実施例1と同じ方法で作成された液晶構成体の電圧依存性を調べた。結果を図2に併せて示す。

【0054】図2から明らかなごとく、本発明の液晶構成体では低電位で駆動できる特長があることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明は、容易に製造でき、耐久性に優れ、かつ低電位で駆動できる液晶構成体であり、液晶シャッター、調光材または表示材などに広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

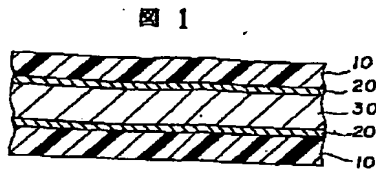
【図1】本発明の液晶構成体の断面模式図である。

【図2】実施例1の液晶構成体に電圧を0~100V印加したときの透過率依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 10 透明基板
- 20 透明導電性電極層
- 30 液晶フィルム

【図1】



【図2】

